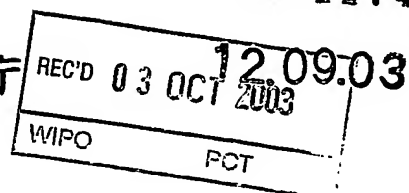


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 9月13日

出願番号
Application Number:

特願2002-267509

[ST.10/C]:

[JP2002-267509]

出願人
Applicant(s):

ソニー株式会社
ソニーインターナショナル（ヨーロッパ）・ゲゼルシャフト
・ミット・ベシュレンクテルハフツング

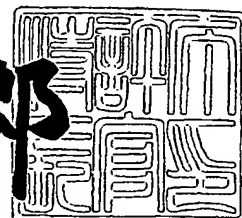
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051274

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290177104

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 榎本 正

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国、D-70327 シュトゥットガルト、ハインリッヒ・ヘルツ・ストラッセ 1、アドバンスド・テクノロジー・センター・シュトゥットガルト、ソニー・インターナショナル（ヨーロッパ）・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテルハフツング内

【氏名】 トビアス・フォスマイヤー

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国、D-70327 シュトゥットガルト、ハインリッヒ・ヘルツ・ストラッセ 1、アドバンスド・テクノロジー・センター・シュトゥットガルト

【住所又は居所原語表記】 Advanced Technology Center Stuttgart, Heinrich-Hertz-strasse 1, D-70327 stuttgart, Germany

【氏名又は名称】 ソニー・インターナショナル（ヨーロッパ）・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテルハフツング

【氏名又は名称原語表記】 Sony International (Europe) GmbH

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として働く金属微粒子との集合体からなる光電変換層を有する光電変換素子。

【請求項2】 前記デンドリマー構造体が表面で前記金属微粒子と結合している、請求項1に記載した光電変換素子。

【請求項3】 前記デンドリマー構造体が表面に前記結合に関与するジスルフィド基を有する、請求項2に記載した光電変換素子。

【請求項4】 前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団を有する、請求項1に記載した光電変換素子。

【請求項5】 前記光吸収性のある分子又は原子団がポルフィリン構造又はフタロシアニン構造からなる、請求項4に記載した光電変換素子。

【請求項6】 前記金属微粒子がナノサイズの粒径を有する、請求項1に記載した光電変換素子。

【請求項7】 前記金属微粒子が金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも1種の微粒子である、請求項1に記載した光電変換素子。

【請求項8】 一対の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されている、請求項1に記載した光電変換素子。

【請求項9】 請求項1に記載した光電変換素子の製造方法であって、前記デンドリマー構造体と前記金属微粒子とを集合させて光電変換層を形成する、光電変換素子の製造方法。

【請求項10】 電極層上に前記金属微粒子を付着させる工程と、前記デンドリマー構造体を付着させる工程とを順次少なくとも1回行う、請求項9に記載した光電変換素子の製造方法。

【請求項11】 前記金属微粒子と結合可能な官能基を支持体の表面に導入した後、前記金属微粒子及び前記デンドリマー構造体を付着させる工程を行う、

請求項 1 0 に記載した光電変換素子の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載した光電変換素子を製造する、請求項 1 3 に記載した光電変換素子の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 に記載した光電変換素子を電荷分離層として用いた光センサ。

【請求項 1 4】 前記光電変換素子が請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載した光電変換素子である、請求項 1 3 に記載した光センサ。

【請求項 1 5】 請求項 1 に記載した光電変換素子を電荷分離層として用いた太陽電池。

【請求項 1 6】 前記光電変換素子が請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載した光電変換素子である、請求項 1 5 に記載した太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

光電変換素子は、光センサや太陽電池の主要部分を成すものである。

【 0 0 0 3 】

光センサとしては、これまで、ケイ素 Si やゲルマニウム Ge などの無機半導体材料を用いた半導体光センサが最もよく知られている。これらの半導体材料では、半導体のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光子が吸収されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が発生する。半導体光センサは、上記の光吸収にともなう電荷キャリア濃度の変化を電気的特性、例えば抵抗値の変化として検出するものである。

【 0 0 0 4 】

半導体光センサは、バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光子にはすべて応答するので、特定の波長の光にのみ応答する選択性をもた

せるには、光学フィルタ等の補助手段が必要になる。

【0005】

特定の波長の光に対する選択性をセンサ自身に持たせ得るものとして、有機材料、例えば有機色素を用いた光センサも知られている。例えば、有機薄膜を用いた光電変換素子は、基板上に有機分子を蒸着又は塗布することで形成され、原理的に大きな出力電圧が期待されるため、これまで光センサー等の用途に向け開発されてきた。

【0006】

しかし、有機薄膜の形成が困難であるため、センサ作製が難しく、作製されたセンサの感度も十分ではない。更に、そのような膜においては色素同士が近接して存在しているため、エキシマを生成して失活するなど、色素同士の相互作用による消光が生じ、入射したフォトンが有効に利用できないという問題点がある。更に、有機薄膜は内部抵抗が大きいため、大きな電流を取り出すことができないという問題点もある。

【0007】

太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置の1種である。太陽電池は、化石燃料に代わるエネルギー源として注目され、半導体のp-n接合を利用する太陽電池や、酸化チタン TiO_2 などの半導体層に吸着された色素の光増感作用を利用する色素増感型太陽電池等が知られている。

【0008】

しかし、現状における太陽電池は、製造コストの高さ、光電変換効率の低さなど改善すべき点が多い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

光電変換素子を効果的に動作させる上で最も重要な点は、光エネルギーを吸収して生じた電子と陽イオン（又は正孔）をいかに効率よく分離するかということと、分離された電荷キャリアをいかにすみやかに外部へ電流として取り出すかということである。

【0010】

そのような観点からいま最も注目されている物質の一つに、デンドリマー構造を有する高分子がある。例えば、コア（中心部）にポルフィリン構造を有し、デンドロン部位の外表面にカルボキシレートやアンモニウムなどのイオン性官能基を有するデンドリマーポルフィリンの外表面に、ピオロゲンなどの電子受容性分子を捕捉させたものは、コアのポルフィリン部位が光で励起されると、デンドロン部位を介してコアから電子受容体までの長距離の電子移動が起こり、電荷分離の状態を与え、この電荷分離の状態は長い寿命をもつ（R.Sadamotoら, J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 3978）。

【0011】

更に、カチオン性表面を有する球状デンドリマーのコアに亜鉛ポルフィリンを導入したものを光励起エネルギー供与体、アニオン性表面を有する球状デンドリマーのコアにフリーベースポルフィリンを導入したものを光励起エネルギー受容体として、デンドリマー間で光励起エネルギーの授受を行わせた報告もなされている（N.Tomiokaら, Angew. Chem. Int. Ed. (1998), 37, 1531-1534、相田卓三, 化学と工業 (1999), 52, 955-958）。

【0012】

これらの例のように、分子鎖を介して長距離の電子移動や光励起エネルギー移動を起こさせる試みは種々報告されているが、それを外部へ電流として取り出したという成功例は少なく、満足できる電流値も得られていない（H.Imahoriら, J. Phys. Chem. B (2000), 104, 1253-1260）。

【0013】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、新しい構成を有する光電変換素子及びその製造方法、並びにその光電変換素子を用いた光センサ及び太陽電池を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として働く金属微粒子との集合体からなる光電変換層を有する光電変換素子及びその製造方法、並びにその光電変換素子を電荷分離層として用いた光セ

ンサ及び太陽電池に係わるものである。

【0015】

本発明によれば、まずデンドリマーの光吸収性のある部位、例えばコア部が光励起される。この光励起されたコア部から、デンドロン部位の電子鎖を貫通して、電子がデンドリマー外部に長距離移動する。そして電子は前記電子受容体として働く前記金属微粒子にまで到達できる。

【0016】

即ち、前記光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって電荷分離した電子が、集電体として機能する前記金属微粒子にまで到達できる。

【0017】

前記デンドロン部位によって前記光吸収性のある部位と前記金属微粒子の間に距離がつくられるので、逆電子移動が抑えられることにより、電荷分離状態の長寿命化が達成される。そのため、前記金属微粒子による自己消光を防ぐことができ、電荷分離状態が熱的に失活することが少ない。

【0018】

また、前記デンドロン部位によって前記光吸収性のある部位同士も隔てられるので、前記光吸収性物質同士の相互作用によって消光が起こることもない。

【0019】

更に、前記電子受容体が前記金属微粒子であるため、前記金属微粒子同士又は／及び前記金属微粒子と電極との接触を通じて、電子はすみやかに外部へ電流として導き出される。また前記金属微粒子の表面プラズモンによる増強効果によって前記光吸収性物質の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。

【0020】

従って、高感度、高出力、低内部抵抗の前記光電変換素子を作製できる。

【0021】

また、前記光吸収性の物質を適切に選択することで、特定の波長の光にのみ選択的に応答する光センサを光学フィルタなしに作製できる。

【0022】

前記光電変換素子を太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感

型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜は多孔質膜であり、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが得られる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

本発明において、前記デンドリマー構造体が、表面に例えばジスルフィド基等の金属との結合に関与できる構造を有し、表面で前記金属微粒子と結合しているのがよい。

【 0 0 2 4 】

また、前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団、例えばポルフィリン構造又はフタロシアニン構造を有するのがよい。

【 0 0 2 5 】

また、前記金属微粒子がナノサイズ（特に 1 0 n m 以下）の粒径を有する、金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の微粒子であるのがよい。

【 0 0 2 6 】

本発明において、一对の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されているのがよい。

【 0 0 2 7 】

本発明において、前記デンドリマー構造体と前記金属微粒子とを集合させて前記光電変換層を形成するのがよい。そのとき、前記電極層上に前記金属微粒子を付着させる工程と、前記デンドリマー構造体を付着させる工程とを順次少なくとも 1 回行うのがよい。

【 0 0 2 8 】

また、前記金属微粒子と結合可能な官能基を支持体の表面に導入した後、前記金属微粒子及び前記デンドリマー構造体を付着させる工程を行うのがよい。

【 0 0 2 9 】

本発明において、前記デンドリマー構造体と前記金属微粒子との自己集合によって前記光電変換層が形成されるので、光電変換素子の作製が簡単で、膜厚や積

層構造の制御が簡単である。

【0030】

以下、本発明に基づく実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

【0031】

図1は、本発明の実施の形態の一例として、電極周辺での光吸収性のデンドリマー構造体1と金属微粒子2との集合体の構造を示す光電変換層主要部の概略断面図である。図1(a)では、第1層目に金属微粒子2の層、第2層目にデンドリマー構造体1の層、第3層目に金属微粒子2の層というように、両者が規則正しく配列されている。図1(b)では、配列に乱れがあり粒子間に比較的多くの隙間が形成されている。いずれの状態が形成されるのかということは、デンドリマー構造体1と金属微粒子2の大きさの違い、化学的性質、集合体の形成方法等に依存する。

【0032】

後述の作製方法に従い、デンドリマー構造体1がメソ-тетラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシシスチリル)フェニル)ポルフィリン(4)のヒドロキシル基がチオクト酸でエステル化されたポルフィリン(5)であり、金属微粒子2が金のナノ粒子である集合体を作製した場合には、デンドリマー構造体1の粒径がおおよそ2nm、金属微粒子2の粒径がおおよそ4nmであるので、図1(b)のような構造をとっているものと思われる。

【0033】

この場合、チオクト酸には金の微粒子と化学的な親和性をもつジスルフィド基があるため、デンドリマー構造体1と金属微粒子2の間に拡大図に示したような結びつきが形成される。

【0034】

上記の例のようにデンドリマー構造体1と金属微粒子2が化学的な親和性を有することが肝要であり、その結果、図1に示した集合体は、本質的に重要な構造上の特徴をもつ。

【0035】

第1の特徴は、デンドリマー構造体1は金属微粒子2に取り囲まれ、デンドリ

マー構造体 1 を電子供与体、金属微粒子 2 を電子受容体とする電子移動が起こりやすい配置が形成されていることである。

【 0 0 3 6 】

第 2 の特徴は、デンドリマー構造体 1 に比べやや大きい金属微粒子 2 同士は互いに接触しており、金属微粒子 2 同士及び金属微粒子 2 と金属電極 4 との接触を通じて、電子の流路が形成されていることである。

【 0 0 3 7 】

このため、デンドリマー構造体 1 が光を吸収すると、励起された電子は、分子鎖を介して電子受容体である金属微粒子 2 にまで到達し、さらに金属微粒子 2 同士及び金属微粒子 2 と金属電極 4 との接触を通じてすみやかに外部へ電流として導き出される。

【 0 0 3 8 】

従って、電荷分離状態が熱的に失活したり、光吸収性物質同士の相互作用によって消光が起こることがない。

【 0 0 3 9 】

また金属微粒子による表面プラズモンによる増強効果により色素の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。光電変換層に入射した光は、デンドリマー構造体 1 によって吸収されるまで、金属微粒子 2 に反射されながら光電変換層内を進むので、光の利用効率は高い。

【 0 0 4 0 】

なお、金属微粒子 2 が金属電極 4 の支持体 5、例えばガラス基板と接触する場合には、金属微粒子 2 と支持体 5 の両者に親和性をもつ物質 3 によって、支持体 5 の表面を前処理しておくのがよい。例えば、金属微粒子 2 が金の微粒子であり、支持体 5 がガラス基板である場合には、ガラス基板を 3-アミノプロピルジメチルエトキシシランの溶液で加熱処理し、ガラス基板上にアミノ基を導入しておくのである。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0042】

実施例 1

以下、デンドリマーポルフィリンの合成とデンドリマーポルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の作製について、順を追って説明する。

【0043】

まず、＜工程1～工程5＞でデンドリマーポルフィリンを合成する。図2と3は、合成の反応フロー図である。

【0044】

＜工程1 Wittig反応による3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチレン（1）の合成と精製＞

3,5-ジヒドロキシベンズアルデヒドと2当量のブチルクロロジフェニルシラン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ とを、過剰量のイミダゾールの存在下に乾燥塩化メチレン中で反応させることにより、ほぼ100%の収率で定量的に3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）ベンズアルデヒドを得た。

【0045】

上記ベンズアルデヒド誘導体（18.87g、29.58mmol）をアルゴン雰囲気下で乾燥テトラヒドロフラン50mLに溶解した。この溶液を、三方コック付き300mL二口フラスコ（ラバーセプタム付き）内のアルゴン雰囲気下に乾燥テトラヒドロフラン135mL中でヨウ化メチルトリフェニルホスホニウム $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{I}^-$ とカリウムtert-ブトキシドとを予め反応させておいた溶液に滴下した。90分間室温で攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサンで抽出したものをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して、3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチレン（1）（15.95g）を得た（収率88%）。

【0046】

＜工程2 Heck反応による3,5-ビス（3',5'-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチリル）ベンズアルデヒド（2）の合成と精製＞

（パラジウムPd触媒の調製）

酢酸パラジウム（II）（0.90g、4.0mmol）とトリス（o-トリル）ホスフィン（1.60g、5.26mmol）をアルゴン雰囲気下に乾燥トルエ

ン100 mL中で反応させることにより、黄色針状結晶として目的のパラジウム触媒を得た。

【0047】

(H e c k 反応)

減圧下で乾燥した後、残留する空気をアルゴンで置換した三方コック付き50 mL円筒形一口フラスコに、3,5-ジブロモベンズアルデヒド(1.06 g、4.0 mmol)、3,5-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチレン(1)(6.13 g、10.0 mmol)、炭酸ナトリウム(1.06 g、10.0 mmol)、上記パラジウム触媒8.1 mg、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(0.44 g、2.0 mmol)、無水N,N-ジメチルアセトアミド5.0 mLを入れ、3回アルゴン置換を繰り返した。そして130℃にて24時間反応させた後、1.5 M塩酸25 mL/エーテル250 mLで溶媒抽出した。

【0048】

エーテル層を脱イオン水にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過、溶媒留去し、約8 gの粘稠な生成物を得た。この生成物をヘキサンとジクロロメタンとの混合溶媒(ヘキサンの体積分率30%)を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離し、四番目のフラクションとして1.04 gの標記アルデヒドを得た。このフラクションには、まだ、3,5-ジブロモベンズアルデヒドの2つの臭素のうち、一方の臭素のみが置換された副生物が含まれていたため、さらに分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)にて精製し、0.75 gの純粋な3,5-ビス(3',5'-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチリル)ベンズアルデヒド(2)を得た(収率14%)。

【0049】

<工程3 メソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチリル)フェニル)ポルフィリン(3)の合成と精製>

よく乾燥し残留する空気をアルゴンで置換した三方コック付き100 mL二口ナス形フラスコに、3,5-ビス(3',5'-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチリル)ベンズアルデヒド(2)(0.75 g、0.565 mmol)を入れ、更にアルゴンで置換した後、ピロール(0.039 mL、0.565 mmol)と

溶媒として脱気したクロロホルム 56.5 mL を加え、ベンズアルデヒド誘導体 (2) を溶解させた。そこにボロントリフルオリドジエチルエーテラート (ジエチルエーテル-三フッ化ホウ素) $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (26.4 mg) を加え、室温で 1 時間反応させた。その後、p-クロルアニル (テトラクロロ-p-ベンゾキノ) (104.2 mg) を加え、さらに 1 時間攪拌した。

【0050】

反応後、クロロホルムを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィで生成物を分離し、ポルフィリンの蛍光を有する最初のフラクションを分取した (0.67 g)。さらにこの粗生成物を分取 GPC にて精製することにより、最大の分子量を与えるフラクションが目的のポルフィリンであるとして、ポルフィリン (3) (0.58 g) を回収した (収率 75%)。

【0051】

<工程 4 メソ-テトラキス (3,5-ビス (3', 5' -ジヒドロキシスチリル) フェニル) ポルフィリン (4) の合成と精製>

メソ-テトラキス (3,5-ビス (3', 5' -ビス (ブチルジフェニルシロキシ) スチリル) フェニル) ポルフィリン (3) とフッ化テトラブチルアンモニウム三水和物 (0.59 g, 0.11 mmol) を三方コック付き 200 mL ニ口ナス形フラスコに入れ、空気をアルゴンで置換した後、乾燥テトラヒドロフラン 30 mL を加え 10 時間反応させた。

【0052】

生じた黒色微結晶を濾過し、エーテル、塩化水素の 0.1 M エーテル溶液、脱イオン水 50 mL を順次用いてよく洗浄した後、メタノール 50 mL に溶解させた。濾過後、溶媒を留去し、減圧下で乾燥することで、メソ-テトラキス (3,5-ビス (3', 5' -ジヒドロキシスチリル) フェニル) ポルフィリン (4) (134.6 mg) を得た (収率 76%)。

【0053】

<工程 5 メソ-テトラキス (3,5-ビス (3', 5' -ジヒドロキシスチリル) フェニル) ポルフィリン (4) とチオクト酸とのエステル化反応による、ジスルフィド基が導入されたデンドリマーポルフィリン (5) の合成と精製>

予め乾燥した三方コック付き200 mL二口ナス形フラスコにメソ-тетラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシステリル)フェニル)ポルフィリン(4)(134.6 mg、0.078 mmol)を入れ、さらに2時間真空乾燥を行った。その後、アルゴン気流下でチオクト酸(別名リボ酸)(284.2 mg、1.38 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)(489.9 mg、2.37 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)(53.7 mg、0.44 mmol)をすばやく加え、更に真空脱気して残留空気をアルゴンで置換した後、乾燥トルエン22 mLと乾燥テトラヒドロフラン10 mLとの混合溶媒を加え室温で攪拌した。

【0054】

3日後、サンプルを取りシリカゲル薄層クロマトグラフィ(TLC)にて分析した。生成物と思われる低極性のポルフィリンに加え、少量の原料が見られたため、更にチオクト酸(56.8 mg)、DCC(98.0 mg)、DMAP(10.7 mg)を溶解した乾燥テトラヒドロフラン20 mLを加え、さらに3日間反応させた。

【0055】

反応混合物をアルゴン雰囲気下でメタノール中に滴下することでポルフィリン成分を沈殿させた。このテトラヒドロフランへの溶解とメタノール中での沈殿生成の操作を繰り返すことで、生成物を精製した。減圧乾燥して赤紫色のガラス状固体、ジスルフィド基が導入されたデンドリマーポルフィリン(5)(320.1 mg)を得た(収率87%)。

【0056】

上記のガラス状固体のGPC分析では、ごくわずかの高分子量成分(おそらくは二量体)の存在が認められたが、きれいな単峰性ピークのクロマトグラムが得られ、チオクト酸基が完全に導入されたことがわかった。

【0057】

図4は、分取GPCをリサイクルGPCとして働かせ、分離操作後の流出成分を再び試料導入口に戻すことにより、同一試料に対して分離操作を繰り返し行った場合のクロマトグラムである。粗生成物中には、デンドリマーポルフィリン(

5) よりわずかに早く流出する不純物が含まれている。この不純物とデンドリマーポルフィリン (5) の分離は、1 回目の分離操作では不十分であるが、分離操作を繰り返すごとに良くなり、3 回目の分離操作で両者は完全に分離する。ここでは、3 回目の分離操作で、不純物に遅れて流出するデンドリマーポルフィリン (5) を分取した。不純物はわずかで、純度良く化合物 (デンドリマーポルフィリン (5)) が合成されたことを示している。

【0058】

また、このガラス状固体の ^1H NMR 分光法 (一次元通常測定、二次元 ^1H - ^1H COSY (Correlation Spectroscopy) 測定) によるスペクトルから、デンドリマーポルフィリン (5) の構造が確認された (図 5 及び 6)。図 5 は、吸収スペクトル全体を示す。図 6 は、デンドリマーポルフィリンの構造を確認する上で特に重要な、デンドロン部位に含まれる水素原子 H (1) ~ H (6) による 6.7 ~ 8.3 ppm の吸収スペクトルの拡大図である。

【0059】

また、このガラス状固体の紫外可視光吸収スペクトルを測定し、ポルフィリン構造の存在を示す Soret 帯の吸収を確認した (図 7)。

【0060】

次にデンドリマーポルフィリン/金属ナノ微粒子複合膜の作製について説明する。

【0061】

<工程 6 金ナノ微粒子の調製>

ドデシルアミンによって安定化された金ナノ微粒子のコロイド溶液は Leff らによる報告 (D.V. Leff ら、Langmuir (1996), 12, 4723-30) に従って調製した。

【0062】

蒸留水 20 mL に塩化金 (III) AuCl_3 160 mg を溶解し、激しく攪拌しながら臭化テトラオクチルアンモニウム 639 mg をトルエン 20 mL に溶かした溶液を加えた。トルエン層がオレンジ色になり、水層が無色になるまで攪拌した。さらにドデシルアミン 1178 mg をトルエン 20 mL に溶かした溶液を上記の溶液に加えたところ、トルエン層がオレンジ色から赤色に変化した。激しく攪拌

しながら、テトラヒドロホウ酸ナトリウム（水素化ホウ素ナトリウム） NaBH_4 221 mg を水 15 mL に溶かした水溶液をこの溶液に加えた。トルエン層の色は直ちに濃い紫色に変化した。

【0063】

一晩室温で攪拌後、トルエン層を分離し、エタノール 40 mL を加えた。この混合溶液を -18°C のフリーザー中にて一晩静置し、沈殿物を $0.45\ \mu\text{m}$ の孔径を有するナイロンフィルターで濾過し、トルエン 17.5 mL に再溶解した。

【0064】

この溶液に対し分別再沈殿の操作を繰り返し行った。分別再沈殿の操作手順は

1. エタノール 40 mL の添加
2. -18°C のフリーザー中にて一晩静置
3. 遠心分離による沈殿物の分離

である。

【0065】

上記の操作を繰り返して沈殿物を 4 つのフラクションに分割し、ちょうど良い粒径を示すフラクション 2 をセンサ作製に使用した。フラクション 2 の TEM（透過型電子顕微鏡）測定で、金ナノ微粒子は平均 $3.9\ \text{nm}$ ($\pm 1.2\ \text{nm}$) の粒径の結晶であることがわかった。

【0066】

<工程7 デンドリマーポルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の作製とキャラクターゼーション>

複合膜は、図9に示したくし形電極10をパターニングしたBK7ガラス（ホウケイ酸ガラス7番）のガラス基板11上に積層した。

【0067】

電極構造は、ガラス基板11上の厚さ $5\ \text{nm}$ のTi吸着層の上に厚さ $95\ \text{nm}$ の金層を積層し、 $10\ \mu\text{m}$ の電極幅、 $10\ \mu\text{m}$ の間隔で、 $1800\ \mu\text{m}$ のオーバーラップからなる。複合膜作製前に、ガラス基板をアセトン、2-プロパノールで洗浄し、さらに酸素プラズマ（30W、 $0.24\ \text{mbar}$ 、4分間）にて処理し

た。3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン $50\ \mu\text{L}$ をトルエン $5\ \text{mL}$ に溶かした溶液に、洗浄したガラス基板を浸漬して30分間 60°C に加熱し、ガラス基板上にアミノ基を導入した。

【0068】

この基板をトルエンで洗浄後、＜工程6＞で調製した金ナノ微粒子の溶液に15分間浸漬した。金微粒子溶液の濃度は波長 $514\ \text{nm}$ の光の吸光度が0.4であった。次にデンドリマーポルフィリン(5) $10\ \text{mg}$ をトルエン $5\ \text{mL}$ に溶かした溶液に15分間浸漬した。

【0069】

ガラス基板を2つの溶液に上記の順序で交互に浸漬する操作を14回繰り返した。金微粒子のプラズモン吸収である波長 $514\ \text{nm}$ の光の吸光度を測定することにより、サイクルごとに積層の度合いを調べた(図8)。

【0070】

A FM (原子間力顕微鏡) のタッピングモードの測定より、孔径約 $60\ \text{nm}$ の多孔質の膜が形成されていることがわかった。膜抵抗は $1.6\ \text{M}\Omega$ であった。タッピングモードとは、A FMの測定方法の一つで、探針をつけたカンチレバーをピエゾ素子の共振周波数近傍(約 $50\sim 500\ \text{kHz}$) で振動させ、サンプル表面を断続的に軽く触れながら(タップしながら)走査することにより、表面形状を測定する方法で、表面のダメージが少ない測定方法である。

【0071】

デンドリマー構造体1と金属微粒子2が化学的な親和性を有するため、上記のように電極層上に前記金属微粒子を付着させる工程とデンドリマー構造体を付着させる工程とを交互に行うことにより、自己集合的に薄膜を形成させることができる。

【0072】

デンドリマー構造体1と金属微粒子2との自己組織化を利用するので、素子の作製が簡単で、膜厚や積層構造の制御が簡単である。自己組織化により簡単に三次元に光吸収物質が組織化された十分な光吸収特性を有する膜が作製できる。

【0073】

実施例 2

前記くし形電極上に形成されたデンドリマーポルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の光センサとしての機能を調べた。

【0074】

両電極間に微小電流（約20 nA）を流しながら、150 Wキセノンランプによる白色光を照射したところ、著しく抵抗の減少が見られた。これは光照射によりデンドリマーポルフィリン・金微粒子間に電荷分離が生じ、それが電流のキャリアとなったためと考えられる。

【0075】

モノクロメーターによって単色光を選別し、単色光の波長を変化させながら、光照射によって流れる電流値の変化を記録したアクションスペクトルでは、ほぼポルフィリン錯体の吸収に伴う光電流が観測され、ポルフィリン色素が有効に機能していることがわかる。

【0076】

これらのことから、このデンドリマーポルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜が光センサとして有効であることがわかった。

【0077】

実施例 3

図10は、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜34を用いた光電池の主要部概略断面図である。

【0078】

前項のくし形電極同様、BK7ガラス基板36上のTi吸着層の上に厚さ95 nmの金層35を一面に積層した。複合膜作製前に、ガラス基板36をアセトン、2-プロパノールで洗浄し、さらに酸素プラズマ（30 W、0.24 mbar、4分間）にて処理した。

【0079】

洗浄したガラス基板を＜工程6＞で調製した金ナノ微粒子の溶液に15分間浸漬した。金微粒子溶液の濃度は波長514 nmの吸光度0.4であった。次にデンドリマーポルフィリン10 mgをトルエン5 mLに溶かした溶液に15分間浸

漬した。

【0080】

この操作を14回繰り返した。このガラス板に厚さ0.3mmのコの字形スペーサ37（内側寸法 20mm×5mm）を乗せ、その上にさらに白金のメッシュ状電極32をパターンニングしたガラス基板31を乗せてしっかりと挟むことでセルを作製した。そのセルに電解液33としてメチルピオロゲン（10mM）の0.1M硫酸ナトリウム溶液をアルゴン雰囲気下で封入することで光電池セルを作製した。

【0081】

このセルに、基準電極として塩化カリウム飽和水溶液に浸した銀・塩化銀電極を加えて、3電極式のボルタンメトリー測定を行った。デンドリマーポルフィリンのソーレー帯の吸収に相当する429nmの単色光（6mW）を照射しながら、基準電極に対する金電極の電位を-200mVから700mVに掃引したところ、-200mVのバイアス電位において6mA/cm²もの光電流が観測された。

【0082】

これは金電極上でこれまで報告されている値660nA（H.Imahoriら, J.Phys.Chem.B(2000),104,1253-1260）に比べ際だって大きく、この系の有用性を示唆するものである。

【0083】

本実施例では、ポルフィリン構造に亜鉛イオンは導入されていない。ポルフィリン構造への亜鉛イオンの導入は、酢酸亜鉛で飽和させたメタノール溶液にガラス基板を浸漬する事で可能である。ポルフィリン構造に亜鉛イオンを導入すると、変換効率は一層向上すると思われる。

【0084】

本発明に基づく光電変換素子を太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜34は多孔質膜であり、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが

得られる。

【0085】

以上、本発明を実施の形態及び実施例に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでもない。

【0086】

【発明の作用効果】

本発明によれば、光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって電荷分離した電子が、集電体として機能する金属微粒子にまで到達できる。

【0087】

即ち、まずデンドリマーの光吸収性のある部位、例えばコア部が光励起される。この光励起されたコア部から、デンドロン部位の電子鎖を貫通して、電子がデンドリマー外部に長距離移動する。そして電子は電子受容体として働く金属微粒子にまで到達できる。

【0088】

デンドロン部位によって光吸収性のある部位と金属微粒子の間に距離がつくられるので、逆電子移動が抑えられることにより、電荷分離状態の長寿命化が達成される。そのため、金属微粒子による自己消光を防ぐことができ、電荷分離状態が熱的に失活することが少ない。

【0089】

また、デンドロン部位によって光吸収性のある部位同士も隔てられるので、光吸収性物質同士の相互作用によって消光が起こることもない。

【0090】

更に、電子受容体が金属微粒子であるため、金属微粒子同士又は／及び金属微粒子と電極との接触を通じて、電子はすみやかに外部へ電流として導き出される。また金属微粒子の表面プラズモンによる増強効果によって光吸収性物質の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。

【0091】

従って、高感度、高出力、低内部抵抗の光電変換素子を作製できる。

【0092】

また、光吸収性の物質を適切に選択することで、特定の波長の光にのみ選択的に応答する光センサを光学フィルタなしに作製できる。

【0093】

本発明に基づく光電変換素子を太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態の一例としての光電変換層主要部の概略断面図である。

【図2】

同、デンドリマーポルフィリン合成の反応フロー図である。

【図3】

同、デンドリマーポルフィリン合成の反応フロー図である。

【図4】

同、ガラス状固体のリサイクルGPCによるクロマトグラムである。

【図5】

同、ガラス状固体がデンドリマーポルフィリン(5)であることを示す二次元 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY測定によるNMRスペクトルである。

【図6】

同、ガラス状固体がデンドリマーポルフィリン(5)であることを示す二次元 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY測定によるNMRスペクトルである(6.7~8.3 ppm領域の拡大図)。

【図7】

同、ガラス状固体にポルフィリン構造が存在することを示す紫外可視光吸収スペクトル図である。

【図8】

同、光電変換層の光吸収スペクトルを積層回数毎に示す紫外可視光吸収スペクトル図である。

【図 9】

本発明の実施の形態の一例の光センサに用いられるくし形電極の概略平面図（a）と概略斜視図（b）である。

【図 1 0】

本発明の実施の形態の一例の光電池の概略断面図である。

【符号の説明】

1 …デンドリマー構造体、2 …金属微粒子、3 …金属親和性物質、
4 …金属電極、5 …ガラス基板、1 0 …くし形電極、1 1 …ガラス基板、
1 2 …端子、3 1 …ガラス基板、3 2 …白金電極、3 3 …電解液、
3 4 …デンドリマーポルフィリン／金ナノ微粒子複合膜、3 5 …金電極層、
3 6 …BK 7 ガラス基板、3 7 …コの字形スペーサ

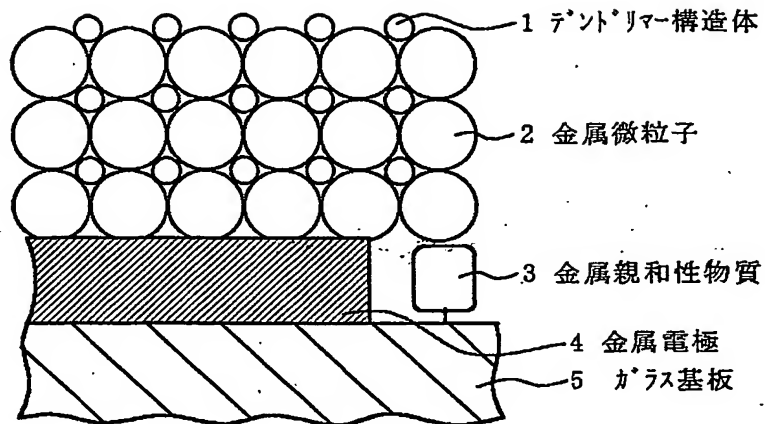
【書類名】

図面

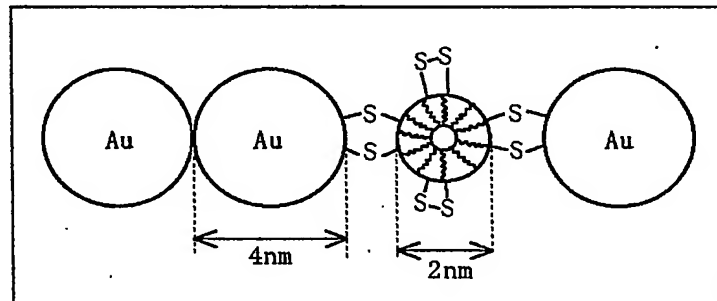
【図1】

光電変換層主要部

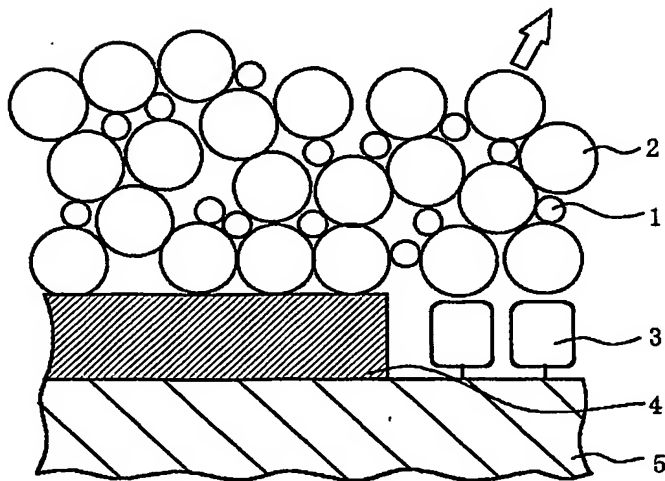
(a)



拡大図

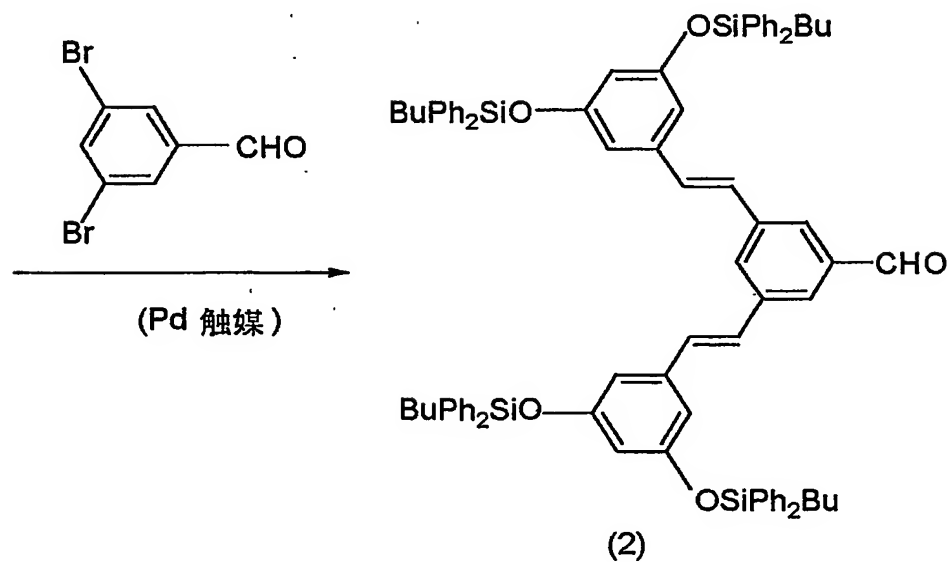
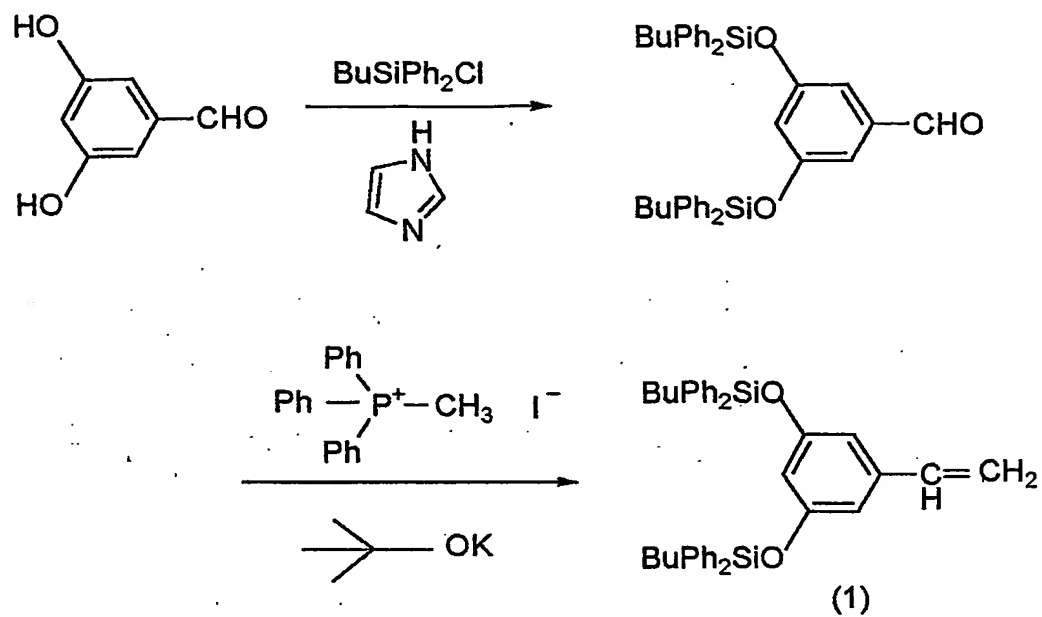


(b)



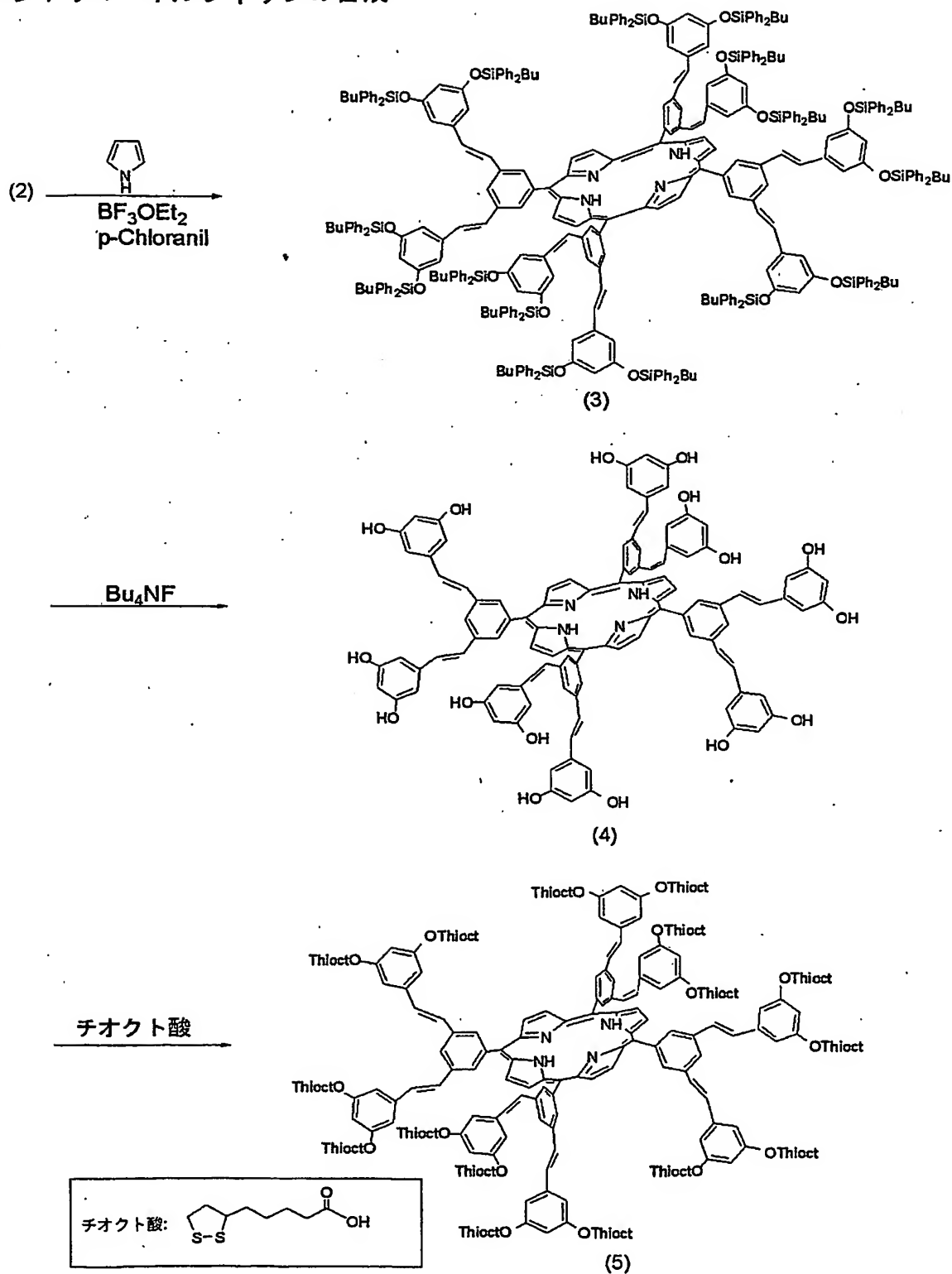
【図 2】

デンドリマーポルフィリンの合成

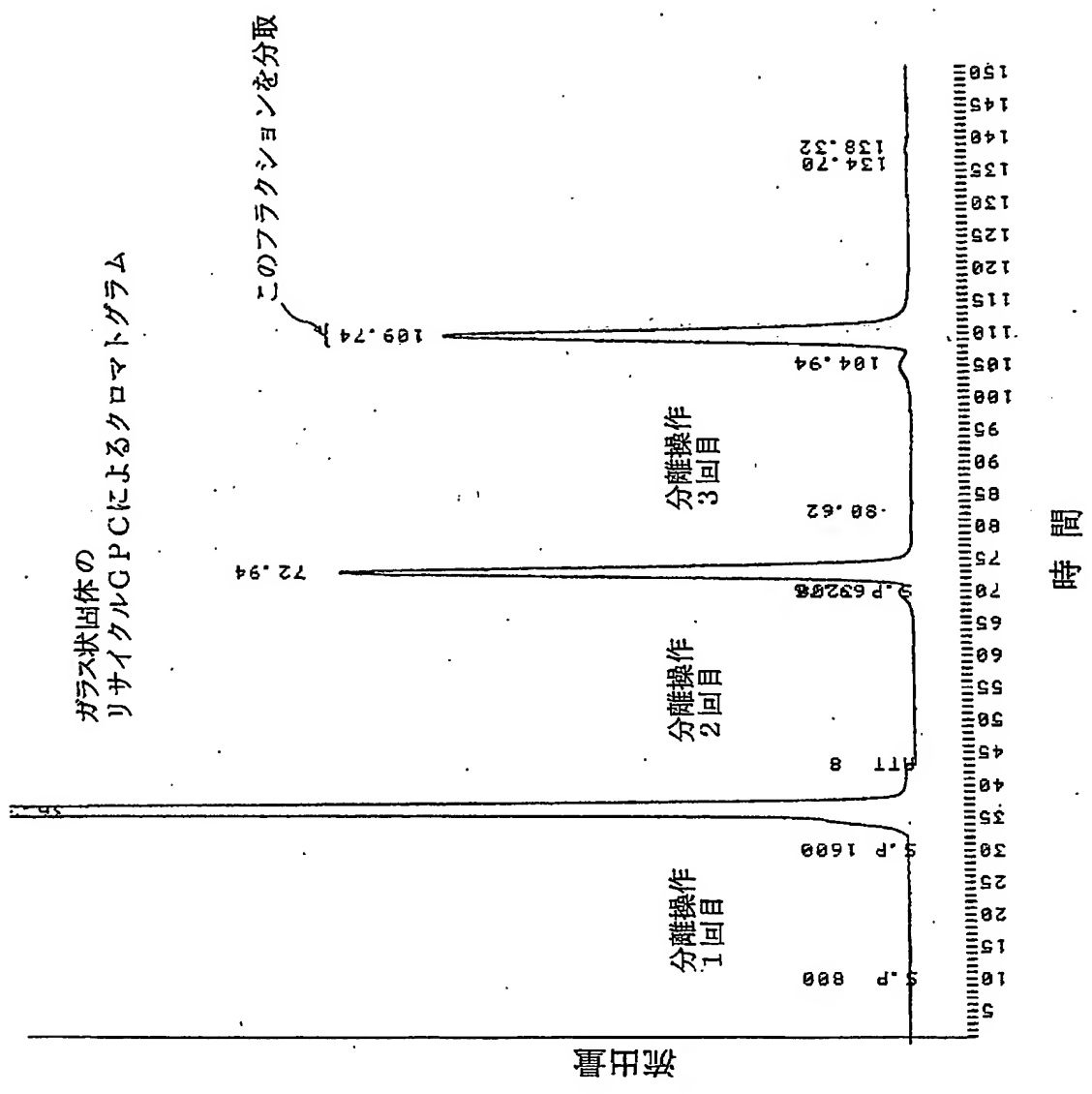


【図 3】

デンドリマーポルフィリンの合成

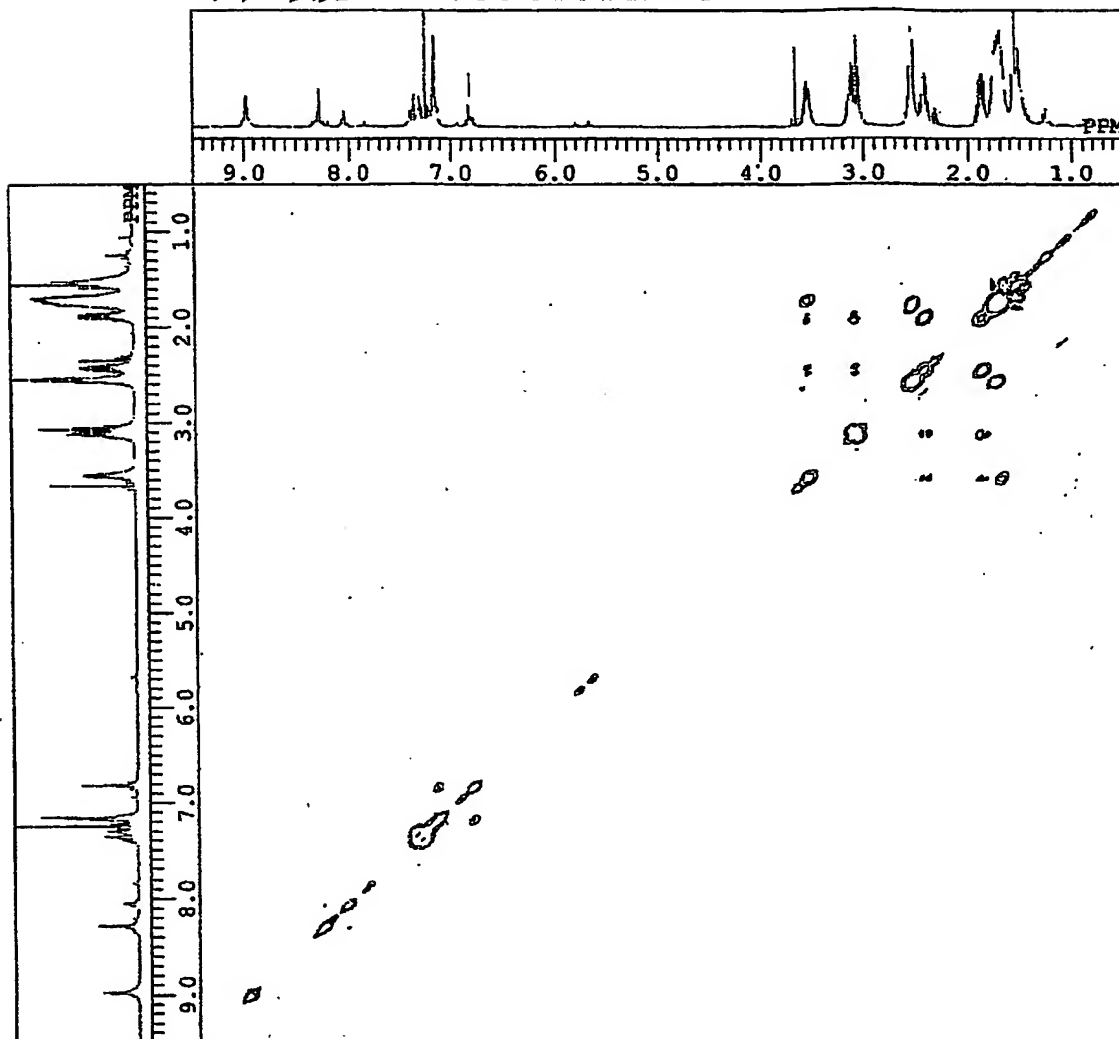


【図 4】

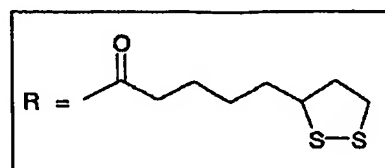
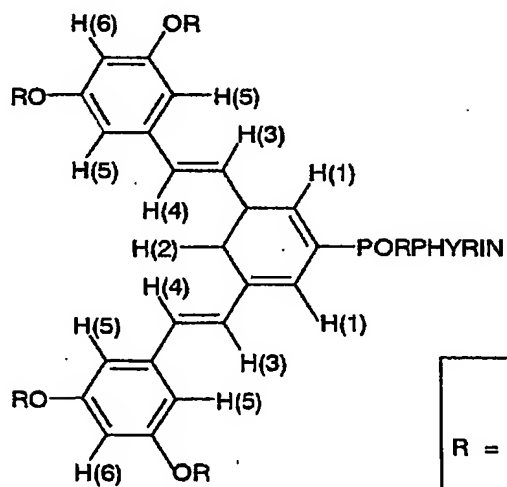
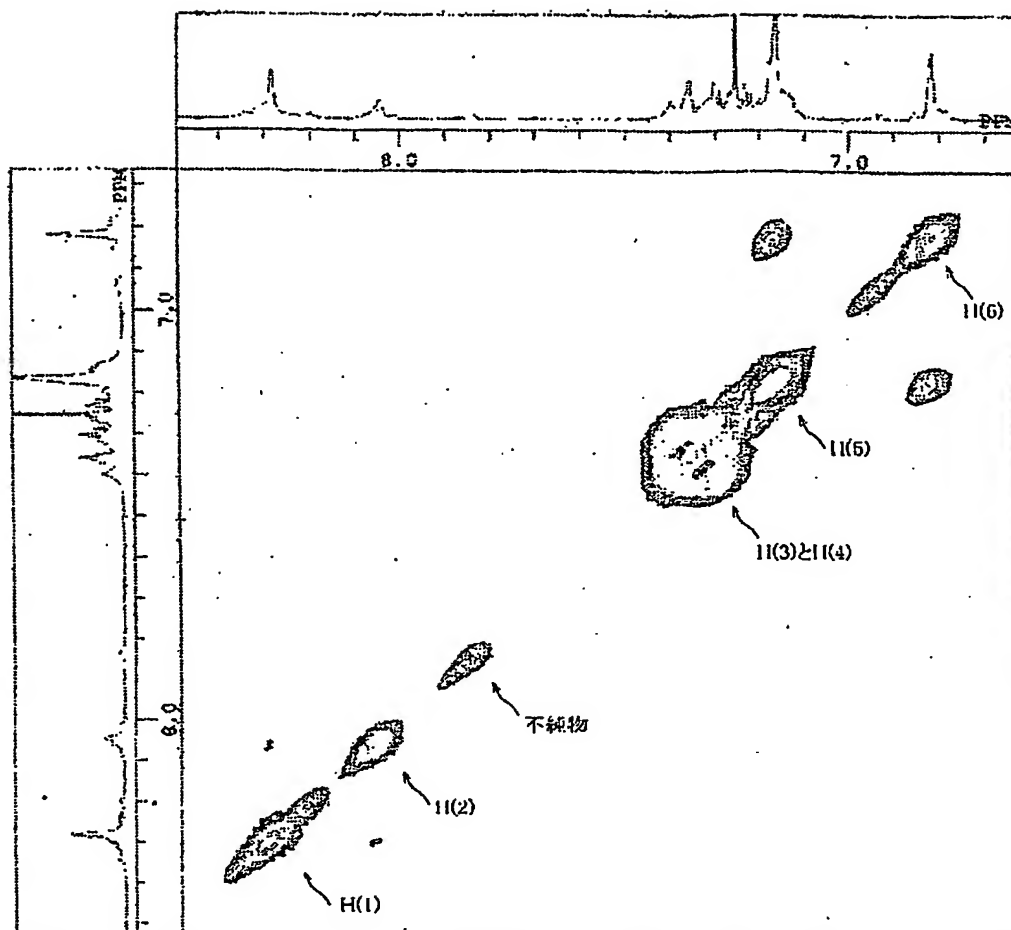


【図5】

ガラス状固体が dendrimer porphyrin (5) であることを示す2次元 ^1H - ^1H COSY 測定によるNMR

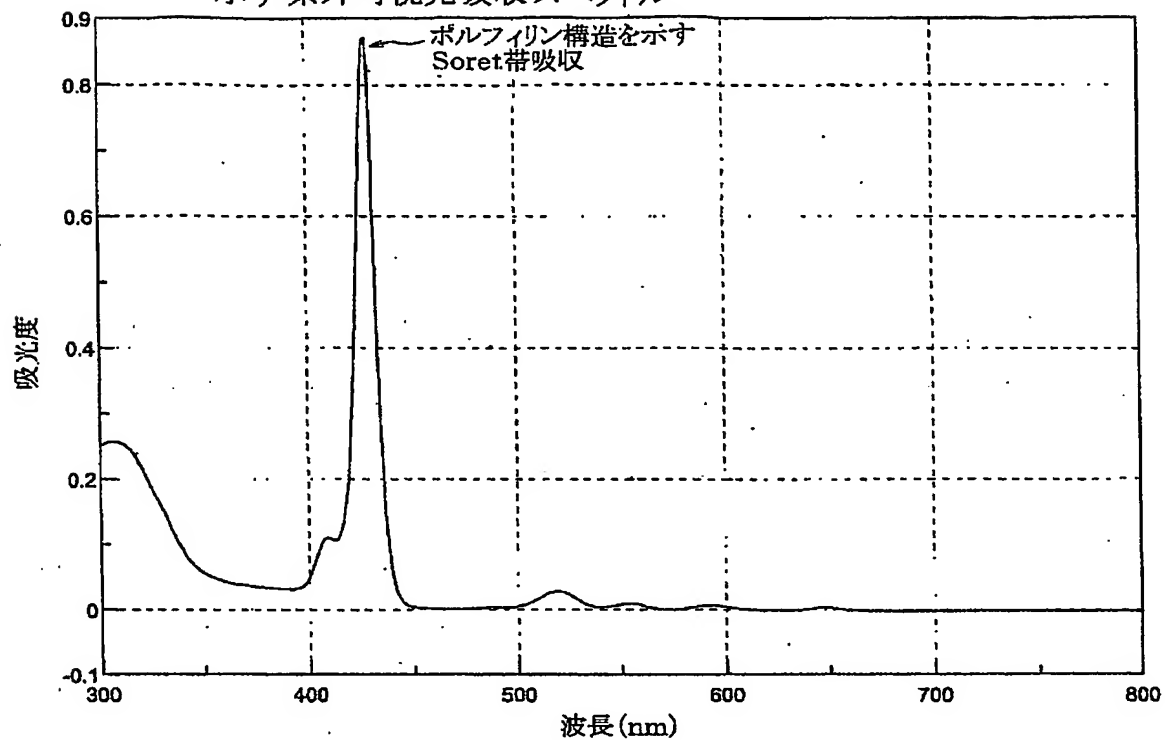


【図 6】

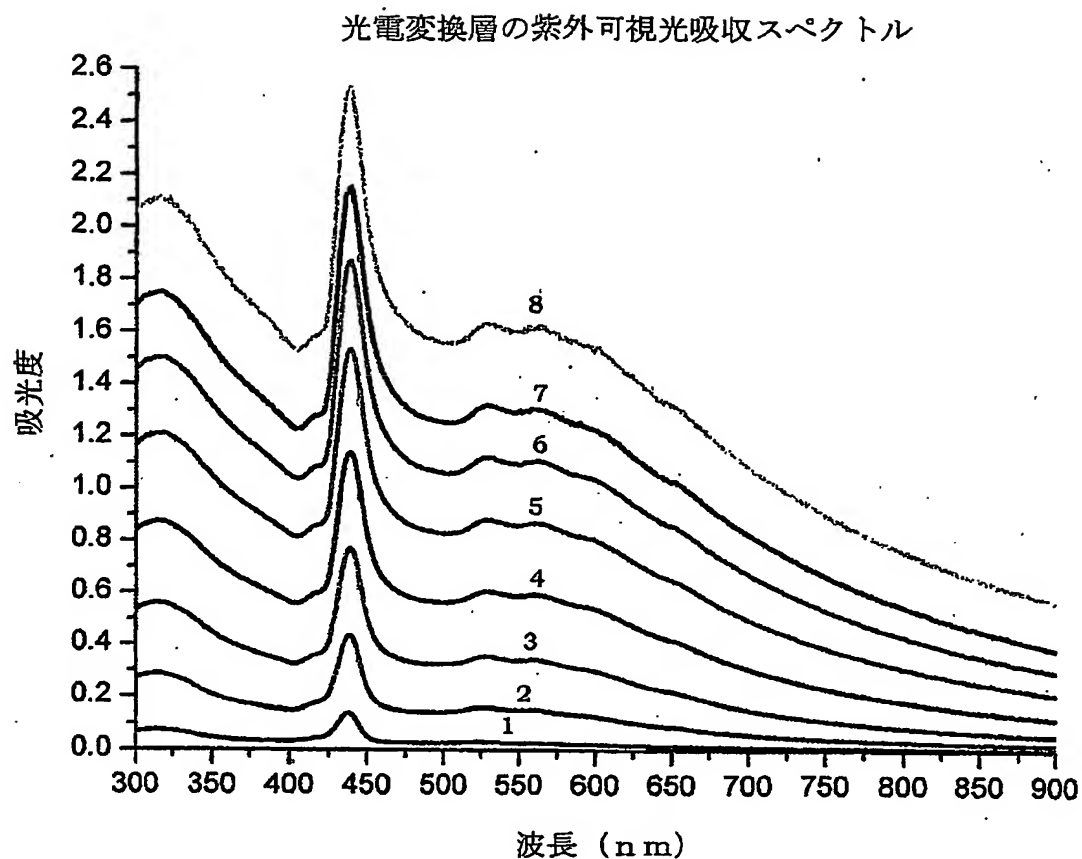


【図 7】

ガラス状固体にポルフィリン構造が存在することを
示す紫外可視光吸収スペクトル

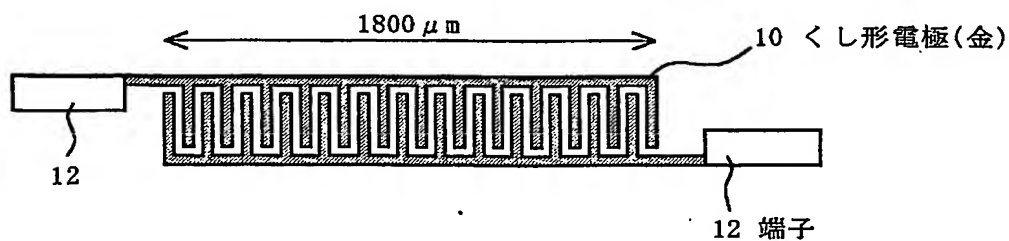


【図 8】

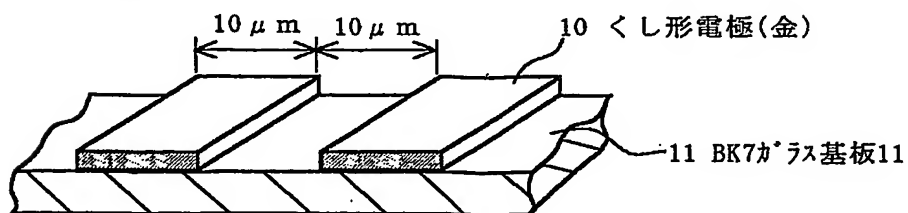


【図 9】

(a) くし形電極

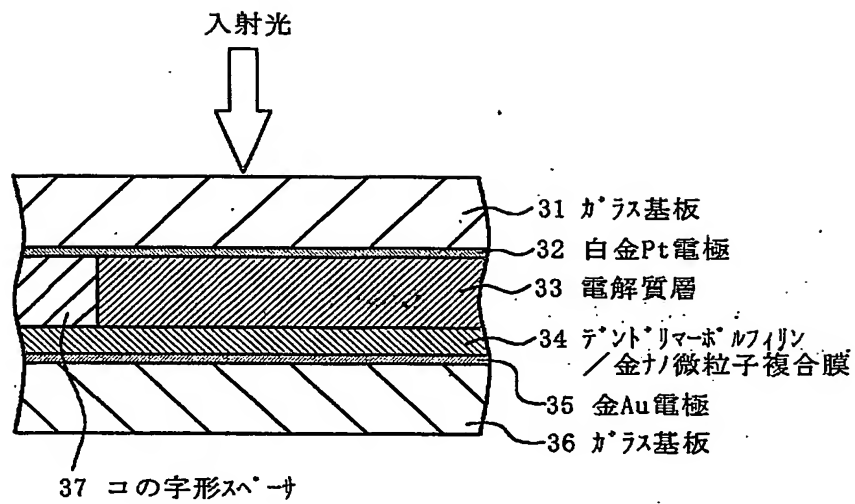


(b) 拡大図



【図10】

光電池



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新しい構成を有する光電変換素子とその製造方法、並びにその光電変換素子を用いた光センサ及び太陽電池を提供すること。

【解決手段】 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体 1 と、電子受容体として働く金属微粒子 2 との集合体からなる光電変換層を両者に化学的親和性をもたせることで、自己集合的に形成させる。光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって励起された電子が分子鎖を介して長距離の電子移動を起こし、電子受容体として働く金属微粒子 2 にまで到達できる。電子は、金属微粒子同士又は／及び前記金属微粒子と電極との接触を通じて、すみやかに外部へ電流として導き出される。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月15日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [502333998]

1. 変更年月日 2002年 9月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 ドイツ連邦共和国、D-70327 シュトゥットガルト、
ハインリッヒ・ヘルツ・ストラーセ 1、アドバンスド・テク
ノロジー・センター・シュトゥットガルト

氏 名 ソニー・インターナショナル（ヨーロッパ）・ゲゼルシャフト・
ミット・ベシュレンクテルハフツング

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.